

CH 633 481 A5



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl. 1: B 32 B 27/30

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

- 633 481 - L 55/02

⑫ FASCICULE DU BREVET AS

⑪ 633 481

⑬ Numéro de la demande: 10329/78

⑬ Titulaire(s):  
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann,  
Courbevoie (FR)

⑭ Date de dépôt: 04.10.1978

⑭ Inventeur(s):  
Gilbert Hasle, Nogent-sur-Oise (FR)  
Albert Strassel, Oullins (FR)  
Jacques Vandome, Monchy-Saint-Eloi (FR)

⑮ Brevet délivré le: 15.12.1982

⑮ Mandataire:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

⑯ Fascicule du brevet  
publié le: 15.12.1982

⑰ Matériau composite résine acrylonitrile-butadiène-styrène résine polyfluorure de vinylidène.

⑱ On décrit un matériau composite possédant des propriétés mécaniques améliorées après vieillissement dont l'élément principal est un terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène. Sur au moins une des plus grandes surfaces de l'élément en terpolymère est fixé un revêtement de polyfluorure de vinylidène contenant une charge minérale ou organique protectrice contre les rayons ultra-violets.

Le revêtement de polyfluorure de vinylidène est d'une épaisseur maximum dix fois moindre que l'élément en terpolymère sans que cette épaisseur ne soit supérieure à 400 microns.

## REVENDICATIONS

1. Matériau composite possédant des propriétés mécaniques améliorées après vieillissement dont l'élément principal est un terpolymère acrylonitrile/butadiène/styrène, caractérisé en ce qu'au moins sur une des plus grandes surfaces de l'élément en terpolymère est fixé un revêtement de polyfluorure de vinylidène contenant une charge minérale ou organique protectrice contre les rayons ultraviolets.
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement de polyfluorure de vinylidène est d'épaisseur maximale dix fois moindre que l'épaisseur de l'élément en terpolymère, sans que l'épaisseur du revêtement soit supérieure à 400  $\mu$ .
3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est inférieure à 100  $\mu$ .
4. Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le revêtement contient de 0,1 à 50% en poids de charge minérale.
5. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce que la charge minérale est choisie parmi les oxydes, les sels ou les poudres métalliques.
6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le revêtement contient de 0,1 à 10% en poids de charge organique.
7. Matériau selon la revendication 6, caractérisé en ce que la charge organique est choisie parmi les pigments ou les agents absorbants d'ultraviolets.

La présente invention a pour objet un matériau composite constitué par un terpolymère acrylonitrile/butadiène/styrène, dénommé communément ABS, revêtu de polyfluorure de vinylidène, dénommé communément PVF<sub>2</sub>. Selon l'objet de l'invention sont combinées au PVF<sub>2</sub> des charges organiques ou minérales destinées à faire écran aux rayons ultraviolets. Un tel matériau présente une résistance aux agents chimiques et des propriétés mécaniques après vieillissement, en particulier résistance au choc et allongement en traction, nettement supérieures à celles de l'ABS.

Les caractéristiques de ce matériau composite sont d'autant plus inattendues qu'en raison du vieillissement médiocre des ABS aux intempéries ou en atmosphère corrosive, il a été proposé de nombreux revêtements protecteurs constitués d'autre polymères plus résistants que les ABS, comme par exemple les acryliques, le polychlorure de vinyle, les polycarbonates. Ces moyens, loin de protéger efficacement les ABS, présentent l'inconvénient, dans certains cas, de nuire à leurs propriétés mécaniques.

Le matériau composite, objet de l'invention, dont l'élément principal est en ABS, est caractérisé en ce qu'au moins sur une des plus grandes surfaces de l'élément en ABS est fixé un revêtement de PVF<sub>2</sub> contenant une charge minérale ou organique protectrice contre les rayons ultraviolets.

Le revêtement PVF<sub>2</sub> contenant une charge minérale ou organique est en général d'une épaisseur maximale dix fois moindre que l'épaisseur de l'élément en ABS, sans toutefois que l'épaisseur du revêtement soit supérieure à 400  $\mu$  et de préférence supérieure à 100  $\mu$ .

Ce revêtement peut se présenter sous forme de pellicule ou de film préparé selon les procédés classiques. On peut, par exemple, mélanger la charge au PVF<sub>2</sub> en solution dans un solvant, puis enduire sur un papier transfert le mélange obtenu de façon à obtenir un film d'épaisseur voulue après évaporation du solvant. Convient à la fabrication de ce revêtement la résine de polyfluorure de vinylidène, étant entendu que, sous cette dénomination, sont inclus le PVF<sub>2</sub> pur et les copolymères contenant au moins 70% en poids de PVF<sub>2</sub>.

Les charges minérales ou organiques utilisées sont bien connues de l'homme de métier. Il s'agit des produits utilisés couramment

comme écran antiultraviolets dans les thermoplastiques. Ce peut être des charges minérales, comme par exemple des oxydes ou des sels métalliques, ou encore des poudres métalliques, tels que l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, la silice, le talc, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, les silicouluminates, les poudres d'aluminium, de cuivre, de bronze. Ce peut être également des charges organiques, comme par exemple de simples pigments ou des agents absorbants d'ultraviolets du commerce tels ceux à base de benzotriazole, d'amines substituées, de salicylates. Ces charges peuvent être utilisées seules ou en mélange. De façon générale, le revêtement de PVF<sub>2</sub> peut contenir en poids de 0,1 à 50% de charge minérale et de 0,1 à 10% de charge organique.

L'élément en ABS convenant à la confection du matériau composite est classique. Il peut être préparé à partir du produit obtenu par polymerisation d'un mélange d'un nitrile alcénique et d'un hydrocarbure aromatique vinylique, comme par exemple le mélange acrylonitrile/styrène ou alphaméthyl/styrène, en présence d'un polybutadiène. En général, le terpolymère est préparé à partir de 5 à 40% en poids d'acrylonitrile, 30 à 80% en poids de styrène et 10 à 60% en poids de polybutadiène. L'ABS peut contenir tous les additifs habituels à ce type de résine, comme par exemple: charges, pigments, plastifiants, agents protecteurs et autres.

Le matériau composite peut être fabriqué selon les procédés connus pour faire adhérer intimement des éléments thermoplastiques. Un procédé intéressant de fabrication, décrit dans la demande de brevet français N° 77.09917, consiste à déposer sur la surface à fixer du PVF<sub>2</sub> contenant une charge, une fine pellicule de polyuréthane au moyen d'une solution de polyuréthane dans un solvant polaire aprotique. On chauffe l'ensemble à une température comprise entre 120 et 300 °C pendant quelques minutes de façon à éliminer le solvant. Après refroidissement, on applique la surface traitée du PVF<sub>2</sub> contenant une charge sur l'élément en ABS et on fait adhérer l'ensemble par thermosoudure.

Du fait des caractéristiques particulières de ce matériau composite, en particulier sa résistance au choc et son allongement en traction après vieillissement dont les valeurs peuvent atteindre parfois le double de celles de l'élément uniquement en ABS vieilli dans les mêmes conditions, il est possible de l'utiliser pour la fabrication de produits nécessitant une bonne tenue au vieillissement. Son utilisation est envisagée pour la fabrication, par exemple, de coques de bateaux, d'éléments de carrosserie de véhicules, de garnitures internes de réfrigérateurs ou d'armoires frigorifiques, de panneaux de façade d'immeubles.

Les exemples suivants permettent d'illustrer l'invention.

Le vieillissement du matériau composite est accéléré pour en contrôler ses propriétés mécaniques, au moyen d'un appareil Xénotest 450. Les échantillons sont maintenus à environ 25 °C pendant au moins 100 h en atmosphère d'air dont l'humidité relative est de 65% avec aspersion d'eau d'une durée de 5 min toutes les 30 min. Cet essai correspond au mode opératoire d'essai défini par le constructeur du Xénotest 450. A titre indicatif, on estime que pour avoir l'équivalence avec une exposition à l'extérieur en climat tempéré, les durées au Xénotest 450 doivent être multipliées par 10.

Les résultats des essais de résistance au choc, selon la méthode Dynstat, la face revêtue vieillie étant heurtée par le pendule, sont donnés sur une moyenne de 10 éprouvettes pour chaque durée d'exposition. La dimension des éprouvettes est de 50 x 10 mm multiplié par l'épaisseur en mm du matériau composite.

Les essais d'allongement en traction sont effectués selon la norme ASTM-D 638.58 sur des éprouvettes usinées dans le matériau composite.

*Exemple 1:*

A une solution de PVF<sub>2</sub> dans le diméthylformamide, on incorpore 3% en poids de TiO<sub>2</sub> par rapport au poids du PVF<sub>2</sub>, l'extrait sec de l'ensemble étant de 20% en poids. On enduit cette composition sur un papier transfert de façon à obtenir, après évaporation du solvant à 140 °C, un film de 25  $\mu$  et un film de 50  $\mu$  d'épaisseur.

À titre comparatif, on prépare un film de PVF<sub>2</sub> sans TiO<sub>2</sub> de 25 µ d'épaisseur.

Sur une des faces de chacun des trois films, on pulvérise une tunique à 15% en poids de polyesterpolyuréthane solide (Desmodur 1500 de Bayer) dans le diméthylacetamide. On évapore le solvant en maintenant les films 5 min à 150 °C dans une étuve ventilée.

Les faces ainsi traitées des films sont appliquées sur une feuille d'ABS (Ugikral SE des produits chimiques Ugine Kuhlmann) de 3 mm d'épaisseur et collées sous presse à une température de 170 °C.

Toujours à titre comparatif, on colle sur une feuille d'ABS, dans les conditions ci-dessus, un film de 50 µ d'épaisseur à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) chargé à 3% en poids de TiO<sub>2</sub>.

Les matériaux composites ainsi obtenus sont vieillis dans les conditions précédemment citées.

Les résultats des essais de résistance au choc et d'allongement en traction sont donnés dans les tableaux ci-après. À titre comparatif sont également donnés les résultats obtenus sur la feuille d'ABS non revêtue.

Durée d'exposition (h)	Résistance au choc exprimée en % de la valeur initiale au temps 0				
	ABS	Matériau composite			
		(PVF <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> ) 25 µ	(PVF <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> ) 50 µ	PVF <sub>2</sub> 25 µ	(PMMA + TiO <sub>2</sub> ) 50 µ
0	100	100	100	100	100
100	32	98	100	54	70
500	28	89	95	34	35
1000	24	68	86	30	30
2000	23	40	70	—	25

Durée d'exposition (h)	Allongements à la rupture, exprimés en %				
	ABS	Matériau composite			
		(PVF <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> ) 25 µ	(PVF <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> ) 50 µ	PVF <sub>2</sub> 25 µ	(PMMA + TiO <sub>2</sub> ) 50 µ
0	30	28	29	28	27
100	15	28	28	22	25
500	10	25	26	14	20
1000	7	20	23	9	13
2000	4	18	—	7	10

#### Exemple 2:

Dans les conditions de fabrication de l'exemple 1, on prépare trois matériaux composites à base d'ABS de 3 mm d'épaisseur et de PVF<sub>2</sub> dont la charge de TiO<sub>2</sub> est remplacée par:

- 10% en poids d'oxyde de zinc par rapport au poids du PVF<sub>2</sub>,
- un mélange d'agents antiultraviolets comprenant en poids par rapport au poids du PVF<sub>2</sub>:
  - 1% de composé à base de benzotriazole substitué (Tinuvin P), et
  - 0,6% d'une amine substituée à empêchement stérique (Tinuvin 770),
  - un mélange calculé en poids par rapport au poids du PVF<sub>2</sub> de: 1,5% de rouge de cadmium (Rouge 125 FBA), et
  - 1% d'oxyde de fer de nuance rouge (Rouge 720).

Les résultats des essais de résistance au choc et d'allongement en traction après vieillissement sont donnés dans le tableau ci-après.

	Durée d'exposition en h	Essai a	Essai b	Essai c
Epaisseur du revêtement PVF <sub>2</sub>		25 µ	25 µ	50 µ
Résistances au choc après vieillissement, exprimées en % de la valeur initiale au temps	0	100	100	100
	100	98	97	89
	500	81	93	79
	1000	64	66	53
TRACTION-ASTM Allongements à la rupture après vieillissement, exprimés en %	0	25	29	29
	100	24	27	25
	500	21	23	19
	1000	17	19	15

#### Exemple 3:

À une solution de PVF<sub>2</sub> dans le diméthylformamide, on incorpore 2% en poids de noir de carbone (Black 900) par rapport au poids du PVF<sub>2</sub>, l'extrait sec de l'ensemble étant de 20% en poids. On enduit cette composition dans les conditions de l'exemple 1 de façon à obtenir, après évaporation, un film de 25 µ d'épaisseur.

Toujours dans les conditions de l'exemple 1, on traite une des faces du film par une solution à 15% en poids de polyesterpolyuréthane solide dans le diméthylacétamide.

Par ailleurs, on extrude un ABS non pigmenté (Ugikral SE des produits chimiques Ugine Kuhlmann) sur une machine monovis de diamètre 90 mm, de longueur 20 diamètres, équipée d'une filière plate de largeur 700 mm et réglée pour obtenir une plaque d'épaisseur 5 mm, les températures de la machine s'étageant de 200 à 240 °C, la filière étant régulée à 210 °C. La vitesse de rotation de la vis est réglée à 30 tr/min et le débit est de 120 kg/h.

Le film de PVF<sub>2</sub> obtenu précédemment est déroulé à température ambiante et la face traitée est appliquée sur l'ABS de façon continue au moyen du train de polissage de la ligne d'extrusion dont les cylindres sont régulés à des températures s'étageant de 990 à 110 °C.

Les résultats des essais de résistance au choc et d'allongement en traction après vieillissement sont donnés dans le tableau ci-après.

Durée d'exposition en h	Résistances au choc après vieillissement, exprimées en % de la valeur initiale au temps 0	Allongements à la rupture, exprimés en %
0	100	35
100	97	32
500	92	31
1000	72	26

Protective coatings of polyvinylidene fluoride on ABS copolymer - giving improved resistance to weather and ageing; POLYACRYLONITRILE POLYBUTADIENE POLYSTYRENE

Tex Terms: PROTECT COATING POLYVINYLIDENE FLUORIDE ABS COPOLYMER IMPROVE RESISTANCE WEATHER AGE

Patent Assignee: (UGIN) UGINE KUHLMANN

Author (inventor): HASLE G; STRASSEL A; VANDOME J

Number of Patents: 009

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
DE 2824675	A	781214	7851	(Basic)
FR 2393676	A	790209	7911	
BE 870724	A	790326	7913	
NL 7810761	A	800429	8020	
JP 55051557	A	800415	8022	
DE 2824675	B	800619	8026	
GB 1578517	A	801105	8043	ordered from C.P. 10-41
CH 633481	A	821215	8303	
IT 1108595	B	851209	8717	

Priority Data (CC, No, Date): FR 7717325 (770607); NL 7810761 (781027);  
JP 78124737 (781012); CH 7810329 (781004);

Abstract (Basic): Composite materials consist of ABS terpolymer with at least the main surface coated with polyvinylidene fluoride contg. (in)organic filler for protection against UV radiation. The coating is pref. of thickness <400 (100 mu m) and is not >10% of the thickness of the ABS component.

Used as components for boats, car bodies, internal linings of refrigerators and facade elements in building. Mechanical properties, esp. impact and tensile strength, after ageing are up to twice those of uncoated ABS.

File Segment: CPI

Derwent Class: A13; A14; A82; P73;

Int Pat Class: B29D-000/00; B32B-027/28; C0BJ-007/04; C08L-027/16;  
C08L-055/02; C09D-003/78; B32B-025/08; B32B-000/00

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C03; A04-E10; A08-A03; A12-B07; A12-D04;  
A12-R01; A12-T02

Plasdoc Key Serials: 0037; 0210; 0226; 0231; 0307; 0377; 0843; 1096; 1296;  
2208; 2209; 2218; 2257; 2261; 2268; 2321; 2429; 2437; 2441; 2488; 2513;  
2588; 2602; 2605; 2617; 2635; 2654; 2682; 2698; 2726; 2758; 2829; 2848;  
2211

Polymer Fragment Codes (AM):

\*101\* 011 02& 034 04- 055 056 062 064 071 072 074 075 076 117 122 150  
239 28& 305 306 308 310 329 337 353 364 365 42& 431 435 443 446 47- 477  
516 517 541 543 551 556 567 573 575 596 609 613 618 638 647 672 687 688  
721

logoff

11sep91 12:35:37 User031292 Session A881.3

\$13.86 0.066 Hrs File350

\$0.00 1 Type(s) in Format 1

\$1.10 1 Type(s) in Format 5

\$0.00 1 Type(s) in Format 6

\$1.10 1 Type(s) in Format 9

\$2.20 4 Types

\$16.06 Estimated cost File350

\$0.67 Dialnet